

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 705 597 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
10.04.1996 Bulletin 1996/15

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/13, A45D 7/00,
A45D 19/00**

(21) Numéro de dépôt: **95401907.1**

(22) Date de dépôt: **17.08.1995**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI NL SE

(30) Priorité: **21.09.1994 FR 9411265**

(71) Demandeur: **L'OREAL
F-75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Audousset, Marie-Pascale
F-92600 Asnieres (FR)**

(74) Mandataire: **Tezier Herman, Béatrice
L'OREAL,
Département Propriété Industrielle,
90, rue du Gal Roguet
F-92583 Clichy Cédex (FR)**

(54) **Procédé de coloration directe des fibres kératiniques à l'aide de colorants directs cationiques et de vapeur d'eau**

(57) L'invention concerne un procédé de coloration directe des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il consiste à mettre en contact des fibres kératiniques sur lesquelles on a appliqué une composition tinctoriale contenant au moins un colorant direct cationique avec un gaz contenant de la vapeur d'eau, la température dudit

gaz étant supérieure à 75°C, le temps de contact entre ledit gaz et lesdites fibres à colorer étant inférieur à deux minutes.

Selon l'invention, les cheveux sont colorés de façon uniforme, des racines aux pointes, et ceci quel que soit l'état du cheveu.

EP 0 705 597 A1

Description

La présente invention est relative à un procédé de coloration (ou teinture) directe des fibres kératiniques mettant en oeuvre de la vapeur d'eau et une composition tinctoriale comprenant au moins un colorant direct cationique.

L'emploi de colorants cationiques pour la teinture directe des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, est bien connu dans l'état de la technique. Ces colorants directs, du fait de leur caractère cationique présentent une bonne affinité pour les fibres. Ces colorants cationiques composent une gamme de couleurs assez variée permettant une formulation dans toutes les tonalités.

Cependant, ces colorants sont très sensibles au degré de sensibilisation (i.e l'état de dégradation) de la fibre : ils sont sélectifs.

On appelle sélectivité d'un colorant la différence de montée (i.e de pouvoir de coloration) de celui-ci sur les fibres capillaires ou leurs différentes parties selon que celles-ci ont été plus ou moins sensibilisées (i.e "abîmées") soit par un traitement tel qu'une décoloration ou une permanente, soit par les agents atmosphériques.

Les résultats de coloration obtenus sur des cheveux présentant des différences de sensibilisation sont donc hétérogènes. Ces irrégularités ne sont bien évidemment pas souhaitables d'un point de vue esthétique.

La présente invention vise à résoudre le problème ci-dessus.

La demanderesse a maintenant découvert de façon surprenante que l'utilisation d'un gaz chauffé à une température supérieure à 75°C comprenant de la vapeur d'eau sur des cheveux traités avec au moins un colorant cationique permettait d'obtenir des résultats tinctoriaux dépendant peu du degré de sensibilisation des fibres kératiniques à colorer.

Selon l'invention, les cheveux sont ainsi colorés de façon uniforme des racines aux pointes sur l'ensemble de la chevelure ou sur certaines mèches sélectionnées et ceci quel que soit l'état du cheveu.

La coloration est très rapide et les cheveux présentent d'excellentes propriétés cosmétiques.

On notera que l'utilisation de la vapeur d'eau dans un procédé de coloration d'oxydation a déjà été décrite dans le brevet FR1011151, document dans lequel de la vapeur d'eau chauffée à environ 50°C est mise en oeuvre dans le but d'accélérer le processus de coloration d'oxydation des cheveux tout en diminuant les doses de teintures employées. Toutefois, à cette température, il n'y a pas de diminution de la sélectivité au sens défini ci-avant pour des colorants cationiques.

La présente invention concerne ainsi un procédé de teinture directe des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il consiste à mettre en contact lesdites fibres kératiniques sur lesquelles on a appliqué une composition tinctoriale contenant au moins un colorant direct cationique, avec un gaz contenant de la vapeur d'eau, la température dudit gaz étant supérieure à 75°C, le temps de contact entre ledit gaz et lesdites fibres à colorer étant inférieur à deux minutes.

Les colorants directs cationiques utilisables selon l'invention peuvent être choisis par exemple parmi les colorants triarylméthaniques cationiques, les naphthoquinones et les anthraquinones cationiques, les méthines cationiques, les thiazines cationiques, les colorants azoïques cationiques, les oxazines cationiques et les colorants nitrés cationiques, ainsi que les sels de ces composés.

A titre de colorants triarylméthaniques cationiques, on peut, par exemple, citer le chlorure de bis-4,4'-diméthylaminophényl-4"-phénylaminonaphtyl carbénium référencé Basic Blue 7 (CI 42595) dans la troisième édition du Color Index, l'hydrosulfate de bis-(4,4'-diéthylamino)-triphényl carbénium référencé Basic Green 1 (CI 42040), le chlorure de 4,4',4"-tri-amino-2-méthyl-triphényl carbénium tétrahydrate référencé Basic Violet 14 (CI 42510), le chlorure de 2,8-diméthyl-3,7-diamino-5-phényl-phénazinium référencé Basic Red 2 (CI 50240), le Basic Blue 26 (CI 44045) et le Basic Violet 3 (CI 42555).

A titre de naphthoquinone cationique on peut, par exemple, citer le chlorure de 2-bromo-4,8-diamino-6-(3'-triméthylammonium)-phénylamino-1,5-naphthoquinone référencé Basic Blue 99 (CI 56059).

Parmi les anthraquinones cationiques, on peut citer, à titre d'exemple, le chlorhydrate de 1-méthylamino-4-(γ-aminopropyl)-amino-anthraquinone, le méthylsulfate de 1 - (N - méthyl - morpholinium - propylamino) - 4 - hydroxy - anthraquinone et le Basic Blue 22 (CI 61512).

Parmi les méthines cationiques, on peut citer à titre d'exemple, le Basic Yellow 29.

Parmi les thiazines cationiques, on peut citer, à titre d'exemple, le Basic Blue 9.

Parmi les colorants azoïques cationiques, on peut citer, à titre d'exemple, le chlorure de 1-(2'-méthoxyphénylazo)-2 - hydroxy-7-triméthylammoniumnaphtalène référencé Basic Red 76 (CI 12245), le chlorure de 4-(3'-triméthylammoniumphénylazo)-N-phényl-3-méthyl-5-pyrazolone référencé basic Yellow 57 (CI 12719), le chlorure de 1-(4'-aminophénylazo)-2-hydroxy-7-triméthylammonium-naphtalène référencé Basic Brown 16 (CI 12250) et le 1-(2'-nitro-4'-aminophénylazo)-2-hydroxy-7-triméthylammonium-naphtalène référencé Basic Brown 17 (CI 12251).

Parmi les oxazines cationiques, on peut citer, à titre d'exemple, le Basic Blue 3 (CI 51004).

Les colorants nitrés cationiques sont de préférence choisis parmi les dérivés nitrés cationiques de la série benzénique. De tels composés sont par exemple décrits dans les brevets FR 1 506 350, FR 1 508 405, FR 1 565 261 et US 5 298 029.

Parmi ces composés, on peut en particulier citer l'iodure de β-[N-méthyl, N-(nitro-3, N'-méthylamino-4)-phényl] ami-

no-éthyl-méthyl-pipéridinium, l'iodure de β -[N-(nitro-2, N'-méthylamino-4)-phényl]-amino-éthyl-méthyl-pipéridinium, l'iodure de β -[N-(nitro-2, amino-4)-phényl]-amino-éthyl-méthyl-pipéridinium, le méthylsulfate de γ -[N-(nitro-2-méthyl-4-amino-5)phényl]-aminopropyl triméthylammonium, le méthylsulfate de γ -[N-(nitro-2-diméthylamino-5)phényl]-aminopropyl-triméthylammonium, le méthylsulfate de β -[N-(diméthylamino-3-nitro-4-méthyl-6)phényl]-aminoéthyl-méthyl-diéthylammonium, le méthylsulfate de β -[N-(nitro-2-N'-méthyl-N'-benzènesulfonyl-amino-4)-phényl]-aminoéthyl-méthyl-diéthylammonium, l'iodure de diméthylhexadécyl-2-(2-nitroanilino)éthylammonium, l'iodure de diéthyl-2-(2-nitroanilino)éthyl tétradécylammonium et le bromure de diméthylhexadécyl-2-(5-méthyl-2-nitroanilino)éthylammonium.

Les colorants directs cationiques utilisés selon le procédé de l'invention sont de préférence présents dans des concentrations allant de 0,01 à 10 % en poids et encore plus préférentiellement de 0,05 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.

En plus de la vapeur d'eau, le gaz vecteur peut contenir de la vapeur de solvant, des gaz tels que l'oxygène, l'azote, des mélanges de gaz tels que l'air ou des composés vaporisables.

Les solvants utilisables pour la production de vapeur sont choisis parmi les solvants organiques cosmétiquement acceptables et plus particulièrement parmi les alcools tels que l'éthanol, l'isopropanol, l'alcool benzylique, l'alcool phényléthylique ou les glycols ou éthers de glycol tels que par exemple les éthers monométhylique, monoéthylique et monobutylique de l'éthylène glycol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylèneglycol ainsi que les alkyléthers comme le monobutyléther du diéthylèneglycol.

Le gaz comprend de préférence au moins 1% en volume de vapeur d'eau par rapport au volume total du gaz.

Le gaz est constitué de préférence soit uniquement ou essentiellement de vapeur d'eau, soit d'un mélange de vapeur d'eau et d'air.

La température du gaz est de préférence supérieure ou égale à 85°C et plus particulièrement comprise entre 85 et 150°C.

En particulier, le gaz est mis en contact avec la fibre à colorer pendant une durée allant de 0,01 seconde à 2 minutes.

De préférence, le gaz est mis en contact avec la fibre pendant une durée allant de 0,1 seconde à 50 secondes et encore plus préférentiellement de 1 à 10 secondes.

L'application du gaz peut être répétée plusieurs fois sur la même fibre, chaque opération se faisant selon la durée indiquée ci-dessus.

Dans un premier mode de mise en oeuvre du procédé selon l'invention qui est ici préféré, on applique sur les cheveux une composition tinctoriale contenant au moins un colorant direct cationique, puis on les soumet à l'action de la vapeur d'eau.

Selon d'autres modes de mise en oeuvre du procédé, il est également possible d'appliquer simultanément la composition tinctoriale et le gaz comprenant de la vapeur d'eau.

Il est également possible de faire parvenir sur les cheveux tout ou partie de la composition tinctoriale à l'aide du flux de gaz lorsque certains ou tous les constituants de la formule sont entraînables ou vaporisables.

L'application de vapeur d'eau est éventuellement suivie d'un rinçage à l'eau.

La production d'un gaz chaud comprenant de la vapeur d'eau peut se faire à l'aide de tout appareil connu en soi. Toutefois, selon la présente invention, on utilise de préférence un appareil tel que celui décrit dans la demande de brevet français FR-A-2273492, ou tout autre appareil équivalent, qui convient particulièrement bien.

La composition tinctoriale utilisée dans le procédé selon l'invention peut se présenter sous des formes habituellement utilisées pour la teinture des cheveux telles que de liquide plus ou moins épaissi ou gélifié, de crème, de mousse en aérosol ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des cheveux.

Les compositions tinctoriales utilisées conformément à l'invention sont généralement des compositions aqueuses pouvant contenir des ingrédients habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques destinées à la coloration des cheveux, tels que des solvants, des agents tensioactifs, des épaississants, des agents traitants, des agents alcalinisants ou acidifiants, des agents conservateurs, des parfums ou tout autre additif utilisé dans ce type de composition.

La composition tinctoriale contenant au moins un colorant cationique présente un pH de préférence compris entre 2 et 11 et encore plus préférentiellement entre 5 et 9.

La composition tinctoriale peut aussi se présenter sous forme de solution anhydre ou de poudres qui sont diluées au moment de l'emploi avec de l'eau ou un support aqueux. Les poudres ainsi employées conduisent à un cataplasme.

Les solutions anhydres peuvent être directement appliquées sur les cheveux humides. Ces supports sont par exemple décrits dans les demandes de brevet français FR-A-2500749 et FR-A-2598318, FR-A-2526031 et FR-A-2500748.

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans pour autant présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1 (invention)

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène (80/20)

2 g

- Nonylphénol oxyéthyléné à 40 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- 5 - Nonylphénol oxyéthyléné à 90 moles d'oxyde d'éthylène 2 g
- Chlorure d'oléocétyl en C₁₆/C₁₈/C₁₈, (25/25/50) diméthylhydroxyéthylammonium en solution aqueuse à 30 % 16,6 g
- 10 - 2-butoxyéthanol 8 g
- Basic Blue 3 référencé CI 51004 dans la 3ème édition du CTFA 0,1 g
- Monoéthanolamine q.s. pH 7
- 15 - Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On applique cette composition tinctoriale sur une mèche de cheveux naturels c'est à dire non sensibilisés (mèche n° 1) et sur une mèche de ces mêmes cheveux ayant subi une permanente (mèche n° 2).

20 On envoie ensuite sur les deux mèches un jet de vapeur d'eau à 90 °C pendant 45 secondes. Les mèches sont ensuite rincées puis séchées.

Les nuances obtenues sont proches. La couleur des mèches est ensuite évaluée dans le système MUNSSELL au moyen d'un colorimètre CM 2002 MINOLTA.

25 Selon la notation MUNSSELL, une couleur est définie par l'expression H V / C dans laquelle les trois paramètres désignent respectivement la teinte (H), l'intensité (V) et la pureté (C), la barre oblique de cette expression est simplement une convention et n'indique pas un ratio.

La différence de couleur entre deux mèches est calculée en appliquant la formule de NICKERSON : $\Delta E = 0,4 \text{ CodH} + 6dV + 3dC$, telle que décrite par exemple dans "Couleur, Industrie et Technique" pages 14-17 vol. n° 5 1978.

30 Dans cette formule, ΔE représente la différence de couleur entre deux mèches, dH, dV et dC représentent la variation en valeur absolue des paramètres H, V et C et Co représente la pureté de la mèche par rapport à laquelle on désire évaluer la différence de couleur.

Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-après :

Couleur sur cheveux naturels	Couleur sur cheveux permanentés	Différence de couleur			
		dH	dV	dC	ΔE
9,8 G 4,6 / 2,4	3,9 BG 4,6 / 3,2	4,1	0	0,8	6,3

40 L'écart de couleur entre la mèche de cheveux naturels (mèche n° 1) et la mèche de cheveux permanentés (mèche n° 2) est faible, ce qui est significatif d'une coloration uniforme.

EXEMPLE 2 (comparatif)

45 On applique la composition tinctoriale de l'exemple 1 sur une mèche de cheveux naturels non sensibilisés, identiques à ceux utilisés dans l'exemple 1 ci-dessus, (mèche n° 1) et sur une mèche de ces mêmes cheveux ayant subi une permanente (mèche n° 2).

Au lieu d'employer le procédé de l'invention, on laisse pauser la composition pendant 30 minutes à température ambiante. Les mèches sont ensuite rincées et séchées.

50 On évalue la différence de couleur entre les deux mèches comme à l'exemple 1. Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-après :

Couleur sur cheveux naturels	Couleur sur cheveux permanentés	Différence de couleur			
		dH	dV	dC	ΔE
1,9 BG 4,5 / 2,8	6,6 BG 4,6 / 4,8	4,7	0,1	2,0	11,9

On constate une différence de couleur importante entre les mèches de cheveux naturels et les mèches de cheveux

permanents, ce qui est significatif d'une coloration non uniforme et donc sélective suivant l'état de dégradation du cheveu.

EXEMPLE 3 (invention)

On prépare la composition tinctoriale suivante :

- Mélange d'alcool cétylstéarylique et d'alcool cétylstéarylique oxyéthyléné à 33 moles d'oxyde d'éthylène (80/20) 2 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 40 moles d'oxyde d'éthylène 3 g
- Nonylphénol oxyéthyléné à 90 moles d'oxyde d'éthylène 2 g
- Chlorure d'oléocétyl en C₁₆/C₁₈/C₁₈, (25/25/50) diméthylhydroxyéthylammonium en solution aqueuse à 30 % 16,6 g
- 2-butoxyéthanol 8 g
- Basic Blue 99 référencé CI 56059 dans la 3ème édition du CTFA 0,15 g
- Monoéthanolamine q.s. pH 7
- Eau déminéralisée q.s.p. 100 g

On applique cette composition tinctoriale sur une mèche de cheveux naturels c'est à dire non sensibilisés (mèche n° 1) et sur une mèche de ces mêmes cheveux ayant subi une permanente (mèche n° 2).

On envoie ensuite sur les deux mèches un jet de vapeur d'eau à 90 °C pendant 45 secondes. Les mèches sont ensuite rincées puis séchées.

On évalue ensuite la différence de couleur entre les deux mèches comme à l'exemple 1.

Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-après :

Couleur sur cheveux naturels	Couleur sur cheveux permanents	Différence de couleur			
		dH	dV	dC	ΔE
2,2 BG 4,2 / 1,1	6,9 BG 4,3 / 1,3	4,7	0,1	0,2	3,3

L'écart de couleur entre la mèche de cheveux naturels (mèche n° 1) et la mèche de cheveux permanents (mèche n° 2) est faible, ce qui est significatif d'une coloration uniforme.

EXEMPLE 4 (comparatif)

On applique la composition tinctoriale de l'exemple 3 sur une mèche de cheveux naturels non sensibilisés, identiques à ceux utilisés dans l'exemple 3 ci-dessus, (mèche n° 1) et sur une mèche de ces mêmes cheveux ayant subi une permanente (mèche n° 2).

Au lieu d'employer le procédé de l'invention, on laisse pauser la composition pendant 30 minutes à température ambiante. Les mèches sont ensuite rincées et séchées.

On évalue la différence de couleur entre les deux mèches comme à l'exemple 1. Les résultats sont exprimés dans le tableau ci-après :

Couleur sur cheveux naturels	Couleur sur cheveux permanents	Différence de couleur			
		dH	dV	dC	ΔE
8,6 BG 4,1 / 1,3	4,5 BG 3,7 / 1,9	5,9	0,4	0,6	7,3

On constate que la différence de couleur entre les deux mèches est plus importante que celle obtenue à l'exemple 3 ci-dessus. La teinture obtenue selon ce procédé ne faisant pas partie de l'invention est donc moins uniforme que celle

obtenue ci-dessus à l'exemple 3.

Revendications

1. Procédé de teinture directe des fibres kératiniques, caractérisé par le fait qu'il consiste à mettre en contact lesdites fibres kératiniques sur lesquelles on a appliqué une composition tinctoriale contenant au moins un colorant direct cationique, avec un gaz contenant de la vapeur d'eau, la température dudit gaz étant supérieure à 75°C, le temps de contact entre ledit gaz et lesdites fibres à colorer étant inférieur à deux minutes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le gaz a une température supérieure ou égale à 85°C.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le gaz a une température comprise entre 85 et 150°C.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le gaz est mis en contact avec la fibre à colorer pendant une durée allant de 0,01 seconde à 2 minutes.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le gaz est mis en contact avec la fibre à colorer pendant une durée allant de 0,1 seconde à 50 secondes.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le gaz est mis en contact avec la fibre à colorer pendant une durée allant de 1 seconde à 10 secondes.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que l'application du gaz est répétée plusieurs fois sur une même fibre.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le gaz contient uniquement de la vapeur d'eau.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le gaz contient de la vapeur d'eau et au moins un autre composé sous forme de gaz ou de vapeur.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que le gaz contient de la vapeur d'eau et de l'air.
11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les colorants directs cationiques sont choisis parmi les colorants triarylméthaniques cationiques, les naphtoquinones et les anthraquinones cationiques, les méthines cationiques, les thiazines cationiques, les colorants azoïques cationiques, les oxazines cationiques et les colorants nitrés cationiques, ainsi que les sels de ces composés.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que les colorants directs cationiques sont présents dans des concentrations allant de 0,01 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.
13. Procédé selon la revendication 12 caractérisé par le fait que les colorants directs cationiques sont présents dans des concentrations allant de 0,05 à 5% en poids par rapport au poids total de la composition tinctoriale.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 95 40 1907

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	FR-A-2 273 492 (L'OREAL) * exemples 8,9 * ---	1-13	A61K7/13 A45D7/00 A45D19/00
A	GB-A-2 168 082 (BEECHAM GROUP PLC) * le document en entier * ---	1,10	
A	DE-A-42 35 436 (WELLA AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-13	
A	EP-A-0 103 547 (RIGO GIUSEPPE) * le document en entier * ---	1-13	
A	DE-U-93 18 614 (OLYMP KARL HERTOG GMBH & CO) 10 Mars 1994 * le document en entier * ---	1-13	
D,A	FR-A-1 011 151 (AMICA) * le document en entier * ---	1-13	
A	FR-A-1 157 665 (N.V. INDUSTRIELE ONDERNEMING W. H. BRASKAMP) * le document en entier * ---	1-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
A	CH-A-357 161 (CARL RONZI) * le document en entier * -----	1-13	A61K A45D
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 22 Novembre 1995	Examineur Couckuyt, P
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1501 (3.1) (P04C02)



)

1